

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-309116

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

C09B 29/09

B41J 2/01

B41M 5/00

C09D 11/00

(21)Application number : 2001-  
110335

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.2001

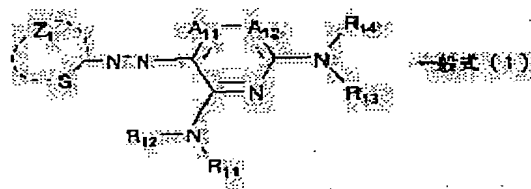
(72)Inventor : HANAKI NAOYUKI  
FUJIWARA TOSHIKI

## (54) AZO COMPOUND, COLORED COMPOSITION, INK COMPOSITION, AND INK JET RECORDING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new compound which has absorption characteristics excellent in color reproducibility as a coloring matter of one of three primary colors, and has sufficient fastnesses to light, heat, moisture, and an oxidizing gas in the environment, an ink composition which gives a material capable of forming a color image excellent in color hue and fastness, and various colored compositions such as an ink for ink jet recording, an ink sheet for a thermal transfer recording material, a color filter, and a color toner for electrophotography.

SOLUTION: This azo compound is represented by general formula 1 (wherein Z1 is a group of atoms, necessary for forming a heterocyclic ring; A11 and A12 are each C or N; and R11 to R14 are each H, alkyl, cycloalkyl, aralkyl, alkenyl, aryl, a heterocyclic ring group, sulfonyl, acyl, carboxy or carbamoyl, wherein each substituent may be further substituted, provided that at least one of R11 and R12 is an aryl group or a heterocyclic ring group and that both R13 and R14 are not H).



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-309116

(P2002-309116A)

(43)公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I                          | テーマコード*(参考) |
|--------------------------|------|------------------------------|-------------|
| C 0 9 B 29/09            |      | C 0 9 B 29/09                | C 2 C 0 5 6 |
| B 4 1 J 2/01             |      | B 4 1 M 5/00                 | B 2 H 0 8 6 |
| B 4 1 M 5/00             |      | C 0 9 D 11/00                | E 4 J 0 3 9 |
| C 0 9 D 11/00            |      | B 4 1 J 3/04                 | 1 0 1 Y     |
|                          |      | 審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 20 頁) |             |

(21)出願番号 特願2001-110335(P2001-110335)

(22)出願日 平成13年4月9日(2001.4.9)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 花木 直幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

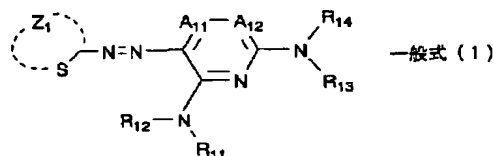
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アゾ化合物、着色組成物、インク組成物、及びインクジェット記録方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 三原色色素として色再現性に優れた吸収特性と、光、熱、湿度および環境中の酸化性ガスに対し十分な堅牢性とを有する新規化合物、ならびに色相と堅牢性に優れた着色画像形成材料を与えるインク組成物、インクジェット用インク、感熱転写記録材料におけるインクシート、カラーフィルター、及び電子写真用のカラートナーなどの各種着色組成物を提供する。

【解決手段】 一般式1のアゾ化合物。



(Z<sub>1</sub>はヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。  
A<sub>11</sub>およびA<sub>12</sub>は炭素または窒素を表す。R<sub>11</sub>～  
R<sub>14</sub>は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラル  
キル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スル  
ホニル基、アシル基、カルボキシル基、カルバモイル基

を表し、各置換基はさらに置換されてもよい。ただしR<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>の少なくとも一方はアリール基またはヘテロ環基である。またR<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>は共に水素ではない。)

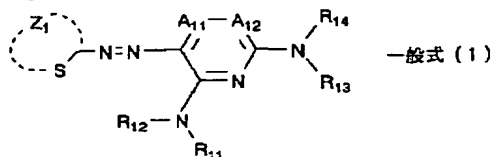
(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるアゾ化合物。

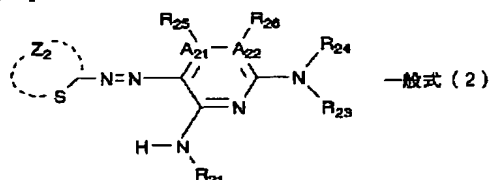
## 【化1】



式中、Z<sub>1</sub>は炭素原子と硫黄原子とともにヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。A<sub>11</sub>およびA<sub>12</sub>は各々独立に炭素原子または何れか一方が窒素原子を表す。R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>は各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基、アシル基、カルボキシ基、カルバモイル基を表し、各置換基はさらに置換されてもよい。ただし、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>の少なくとも一方は置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基である。またR<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>は共に水素原子ではない。

【請求項2】 下記一般式(2)で表される請求項1に記載のアゾ化合物。

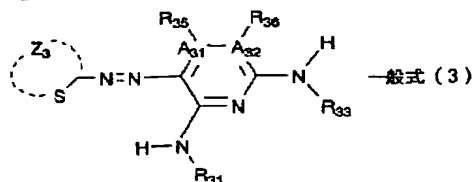
## 【化2】



式中、Z<sub>2</sub>は炭素原子と硫黄原子とともにヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。R<sub>21</sub>は置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基であり、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>は各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基、アシル基、カルボキシ基、カルバモイル基を表し、各置換基はさらに置換されてもよい。R<sub>25</sub>およびR<sub>26</sub>は各々独立に一価の置換基を表す。

【請求項3】 下記一般式(3)で表される請求項2に記載のアゾ化合物。

## 【化3】



式中、Z<sub>3</sub>は炭素原子と硫黄原子とともにヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。R<sub>31</sub>は置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基であり、R<sub>33</sub>はアル

2

キル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基、アシル基、カルボキシ基、カルバモイル基を表し、R<sub>35</sub>およびR<sub>36</sub>は各々独立に一価の置換基を表す。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のアゾ化合物を含有する着色組成物。

【請求項5】 着色組成物が、インク組成物、インクジェットインクのいずれかである請求項4に記載の着色組成物。

10 【請求項6】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、請求項5に記載のインクジェットインクを用いて画像形成することの特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なアゾ化合物、該化合物を含有する着色組成物、インクジェットインク及びインクジェット記録方法に関するものである。

## 【0002】

20 【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレイではLCDやPDPにおいてカラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するため  
30 に、所謂、加色法や減色法の3原色の色素が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、かつ様々な使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素が望まれる。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニユアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(熔融型)インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス(N

(3)

3  
O<sub>x</sub>、オゾン等の酸化性ガスその他S O<sub>x</sub>など) に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。

【0005】しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光および環境中の活性ガス、中でもオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢な色素が強く望まれている。

【0006】従来、アゾ色素のカップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン等が広く使用されてきている。これらのカップリング成分により得られる色相の良好なアゾ色素として、特開平11-209673号、特登第3020660号等に掲示された色素が知られているが、光堅牢性が劣るという問題点を有する。これを改良するものとして最近良好な色相を有し光堅牢性を向上させた色素が特願2000-220649に掲示されている。しかし上記特許で知られている色素は何れもオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。

【0007】ヘテロ環ジアゾ成分とピリジンをカップリング成分とするアゾ色素は、特開昭51-83631号、同49-74718号、同58-101158号、同2000-280635号、特公52-46230号、欧州特許第23309号、ドイツ特許第2719079号、同2307444号、同2513949号、同2525505号、同2832020号公報などに示されているが、本発明の特定の分子骨格を有するピリジンをカップリング成分とするアゾ化合物は全く知られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の上記問題点を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、

- 1) 化学・医薬・農薬有機化合物中間体となり得る特定の構造を有する新規な化合物を提供し、
- 2) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、かつ光、熱、湿度および環境中の酸化性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な化合物を提供し、
- 3) 色相と堅牢性に優れた着色画像形成材料を与えるインク組成物、インクジェット用インクなどの各種着色組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、オゾン等の酸化性ガスに対して良好な色相と堅牢性の高い化合物について検討の結果、従来のフェノール、ナフトール、アニリン等のカップリング成分から脱却して、含窒素ヘテロ環化合物をカップリング成分として用いた、従来知

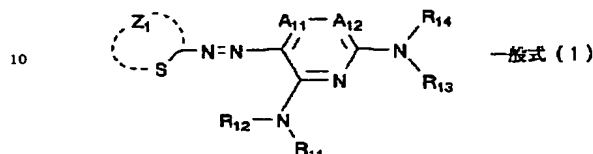
4  
られていない特定の分子骨格を有する下記一般式(1)で表されるアゾ化合物を発明するに到達したものである。

【0010】本発明の上記課題は、下記化合物により解決される。即ち、

(1) 下記一般式(1)で表されるアゾ化合物。

【0011】

【化4】

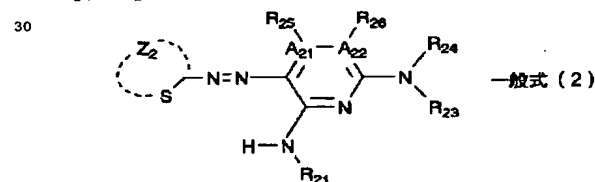


【0012】式中、Z<sub>1</sub>は炭素原子と硫黄原子とともにヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。A<sub>11</sub>およびA<sub>12</sub>は各々独立に炭素原子または何れか一方が窒素原子を表す。R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>は各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基、アシル基、カルボキシ基、カルバモイル基を表し、各置換基はさらに置換されてもよい。ただし、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>の少なくとも一方は置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基である。またR<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>は共に水素原子ではない。

【0013】(2) 下記一般式(2)で表される(1)に記載のアゾ化合物。

【0014】

【化5】



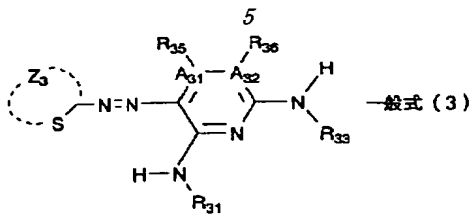
【0015】式中、Z<sub>2</sub>は炭素原子と硫黄原子とともにヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。R<sub>21</sub>は置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基であり、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>は各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基、アシル基、カルボキシ基、カルバモイル基を表し、各置換基はさらに置換されてもよい。R<sub>25</sub>およびR<sub>26</sub>は各々独立に一価の置換基を表す。

【0016】(3) 下記一般式(3)で表される(2)に記載のアゾ化合物。

【0017】

【化6】

(4)



【0018】式中、Z<sub>3</sub>は炭素原子と硫黄原子とともにヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。R<sub>31</sub>は置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基であり、R<sub>33</sub>はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基、アシル基、カルボキシル基、カルバモイル基を表し、R<sub>35</sub>およびR<sub>36</sub>は各々独立に一価の置換基を表す。

【0019】(4) (1) ~ (3) のいずれかに記載のアゾ化合物を含有する着色組成物。

【0020】(5) 着色組成物が、インク組成物、インクジェットインクのいずれかである(4)に記載の着色組成物。

【0021】(6) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、(5)に記載のインクジェットインクを用いて画像形成することの特徴とするインクジェット記録方法。

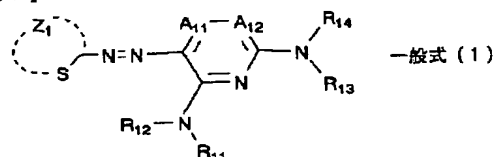
#### 【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお本明細書において「~」はその前後に記載される数値を、それぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0023】本発明の下記一般式(1)で表されるアゾ化合物について詳しく説明する。Z<sub>1</sub>は炭素原子と硫黄原子とともにヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。前記ヘテロ環の具体例としては、チオフェン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環が好ましい。なかでも、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環がより好ましく、イソチアゾール環、1, 3, 4-イソチアゾール環、1, 2, 4-イソチアゾール環がさらに好ましく、イソチアゾール環が最も好ましい。前記ヘテロ環は、任意の位置に置換基を有していても良い。また、窒素原子を含むヘテロ環の場合には、4級化されていても良い。

#### 【0024】

#### 【化7】



6

【0025】A<sub>11</sub>およびA<sub>12</sub>は各々置換基を有していてもよい炭素原子または少なくとも一方が窒素原子を表す。A<sub>11</sub>およびA<sub>12</sub>が共に炭素原子である骨格が最も好ましい。

【0026】A<sub>11</sub>およびA<sub>12</sub>が炭素原子の場合の置換基としては、下記に詳述するR<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>の置換基、およびシアノ基であり、より好ましくは各々独立に水素原子、炭素数1から3までのアルキル基、置換または無置換のカルボキシル基（さらに炭素数1から3までのアルキル基により置換されてもよい）、カルバモイル基、シアノ基である。

【0027】R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>は各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基、アシル基、カルボキシル基、カルバモイル基を表し、各置換基はさらに置換されていてもよい。以下に、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>における上記置換基について詳述する。

【0028】前記アルキル基には、置換および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素原子数1~6のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0029】前記シクロアルキル基には、置換および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5~12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0030】前記アラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7~12のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

【0031】前記アルケニル基には、置換および無置換のアルケニル基が含まれる。前記アルケニル基としては、炭素原子数が5~12のアルケニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0032】前記アリール基には、置換および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が7~12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、

(5)

7

アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0033】前記ヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。前記ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0034】前記スルホニル基としては、メタンスルホニル基およびフェニルスルホニル基等が含まれる。

【0035】前記アシル基には、置換および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1~12のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

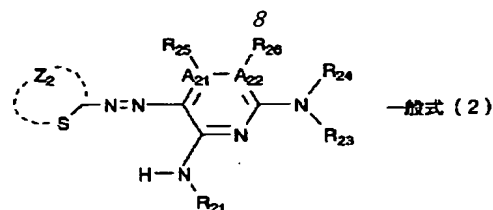
【0036】R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>は各々独立に水素原子、炭素数1~8のアルキル基、アリール基、スルホニル基、アシル基、ヘテロ環基が好ましく、スルホニル基、アシル基、アリール基、ヘテロ環基がより好ましい。ただし、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>の少なくとも一方はアリール基またはヘテロ環基である。また、R<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>は共に水素原子ではない。

【0037】上記のなかでも、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>はアリール基またはヘテロ環基、R<sub>2</sub>は水素原子の場合が最も好ましい。また、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>のアリール基は、置換基を有するアリール基である場合が特に好ましい。上記アリール基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルホ基、ハロゲン原子、スルファモイル基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アシル基などが挙げられる。

【0038】本発明の下記一般式(2)で表されるアゾ化合物について詳しく説明する。Z<sub>2</sub>は前記Z<sub>1</sub>と同様に、炭素原子と硫黄原子とともにヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表し、好ましい範囲も同様である。

【0039】

【化8】



一般式(2)

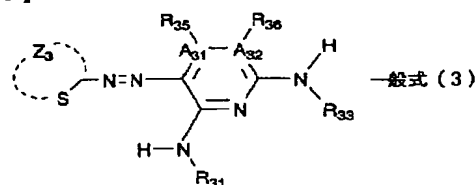
【0040】R<sub>21</sub>は置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基であり、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>は各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基、アシル基、カルボキシル基、カルバモイル基を表し、各置換基はさらに置換されていてもよい。さらに置換する基として好ましくは、炭素数1~20の直鎖または分岐のアルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルなど)、炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコキシ基(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、もしくはイオン性親水性基(カルボキシル基、スルホ基またはその塩)が挙げられる。

【0041】R<sub>25</sub>およびR<sub>26</sub>は各々独立に一価の置換基を表す。該置換基として好ましくはシアノ基、上記に詳述したR<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>と同義であり、より好ましくは各々独立に水素原子、炭素数1から3までのアルキル基、置換または無置換のカルボキシル基(さらに炭素数1から3までのアルキル基により置換されてもよい)、カルバモイル基、シアノ基である。前記R<sub>25</sub>の好ましい置換基は、水素原子、炭素数1から3までのアルキル基、カルボキシル基(さらに炭素数1から3までのアルキル基により置換されてもよい)であり、前記R<sub>26</sub>の好ましい置換基は、水素原子、カルバモイル基、シアノ基である。

【0042】本発明の下記一般式(3)で表されるアゾ化合物について詳しく説明する。Z<sub>3</sub>は前記Z<sub>1</sub>と同様に、炭素原子と硫黄原子とともにヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表し、好ましい範囲も同様である。

【0043】

【化9】



一般式(3)

【0044】R<sub>31</sub>は、置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基であり、R<sub>33</sub>はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホニル基、アシル基、カルボキシル基、カルバモイル基を表し、上記置換基はさらに置換されていてもよい。さらに置換する基として好ましくは、炭素数1~20の直鎖または分岐のアルキル基(メチ

(6)

9

ル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルなど)、炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコキシ基(メトキシ、エトキシ、プロポオキシ、ブトキシなど)、もしくはイオン性親水性基(カルボキシル基、スルホ基またはその塩)が挙げられる。

【0045】R<sub>35</sub>およびR<sub>36</sub>は各々独立に一価の置換基を表す。該置換基として好ましくはシアノ基、上記に詳述したR<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>と同義であり、前記R<sub>35</sub>の好ましい置換基は、前記R<sub>25</sub>と同様に、水素原子、炭素数1~3のアルキル基、カルボキシル基(さらに炭素数1から3までのアルキル基により置換されてもよい)である。前記R<sub>36</sub>の好ましい置換基は、前記R<sub>26</sub>と同様に、水素原子、カルバモイル基、シアノ基である。

【0046】本発明の一般式(3)で表されるアゾ化合物において、R<sub>31</sub>およびR<sub>33</sub>が一価の置換基により置換されたフェニル基が好ましい。特に好ましいのはR<sub>31</sub>がアルキル基、アルコキシ基、またはイオン性親水性基のいずれかにより置換されたフェニル基であり、R<sub>33</sub>がアルキル基、または、アルキル基、アルコキシ基、もしくはイオン性親水性基のいずれかにより置換されたフェニル基の場合である。前記R<sub>31</sub>の好ましい置換基は、炭素数1~20の直鎖または分岐のアルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチルなど)、炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコキシ基(メト

10

キシ、エトキシ、プロポオキシ、ブトキシなど)、もしくはイオン性親水性基(カルボキシル基、スルホ基またはその塩)が挙げられる。前記R<sub>33</sub>の好ましい置換基は、前記R<sub>31</sub>の好ましい置換基と同様である。

【0047】以下に、本発明のアゾ化合物の合成法について詳述する。一般式(1)は、

a) ヘテロ環1級アミンと、ジアゾ化剤とを反応させてジアゾニウム塩を形成し、b) 前記ジアゾニウム塩をカップリング剤と反応させて、一般式(1)で表されるアゾ染料を形成する各工程によって製造される。

【0048】ヘテロ環1級アミンからジアゾニウム塩を形成する工程は、Chemical Reviews 75, 241 (1975)記載の方法などを参考にすることができる。ジアゾ化剤としては、亜硝酸ナトリウムの希塩酸水溶液、亜硝酸イソペンチルまたはニトロシル硫酸などを使用することができる。

【0049】本発明のアゾ化合物の製造に用いられるカップリング成分となるピリジンは、特開昭51-83631、特開昭49-74718、特公52-46230等に記載されている方法で合成することが出来る。

【0050】一般式(1)で表されるアゾ化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらによって限定されない。


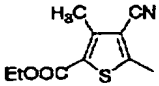
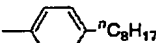
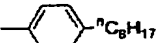
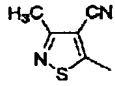
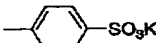
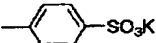
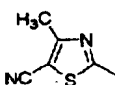
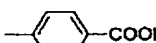
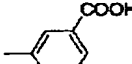
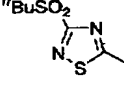
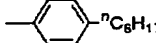
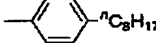
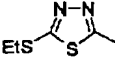
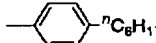
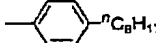
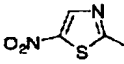


【0051】

【表1】

(7)

11

12

| 色素 |    | $R_1$   | $R_3$  |
|----|---|---|--|
| 1  |    |    |    |
| 2  |    |    |    |
| 3  |    |    |    |
| 4  |    |    |    |
| 5  |   |   |   |
| 6  |  |  |  |

【0052】


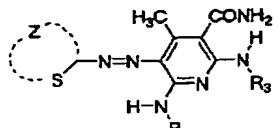

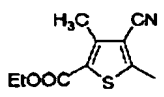
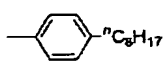
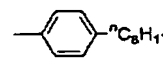
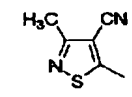
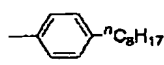
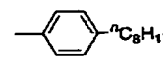
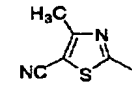
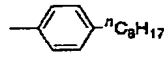
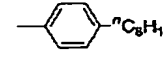
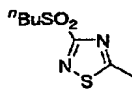

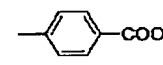
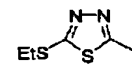
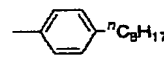
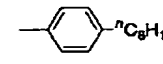
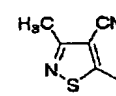
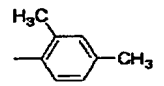

【表2】



(8)

13

14

| 色素 |    |    |      |
|----|---|---|---|
| 7  |    |    |     |
| 8  |    |    |     |
| 9  |    |    |     |
| 10 |    |    |     |
| 11 |    |    |     |
| 12 |  |  |  |

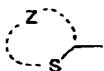
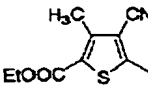
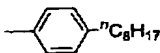
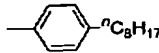
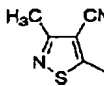
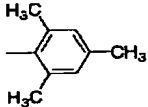
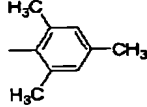
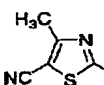
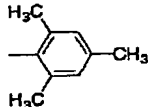
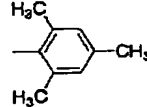
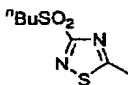
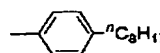
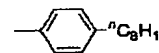
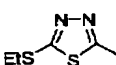
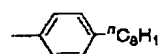
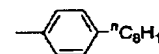
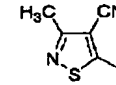
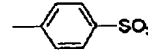

【0053】

【表3】

(9)

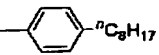
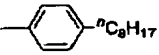
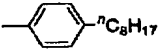
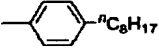
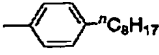
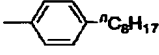
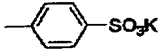
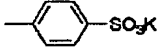
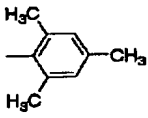
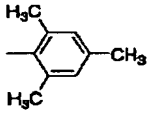
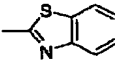
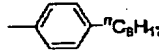

15

16

| 色素 |    | R <sub>1</sub>  | R <sub>3</sub>  |
|----|---|---|---|
| 13 |    |    |    |
| 14 |    |    |    |
| 15 |    |    |    |
| 16 |    |    |    |
| 17 |   |   |   |
| 18 |  |  |  |

【0054】

\* \* 【表4】

| 色素 | R <sub>1</sub>  | R <sub>3</sub>  | R <sub>4</sub>   | R <sub>5</sub>  | R <sub>6</sub> |
|----|---|---|--|-----------------|----------------|
| 19 |  |  | SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub> | H              |
| 20 |  |  | COCH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub> | H              |
| 21 |  |  | H  | COOEt           | CN             |
| 22 |  |  | H  | COOH            | H              |
| 23 |  |  |  | CH <sub>3</sub> | H              |
| 24 |  |  | SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | H               | H              |

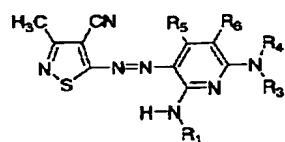
【0055】

50 【表5】

(10)

17

18



| 色素 | R <sub>1</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>                             | R <sub>5</sub>  | R <sub>6</sub> |
|----|----------------|----------------|--|-----------------|----------------|
| 25 |                |                | H  | H               | CN             |
| 26 |                |                | H  | H               | COOH           |
| 27 |                |                | H  | CH <sub>3</sub> | CN             |
| 28 |                |                | H  | F               | CN             |
| 29 |                |                | <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | Ph              | H              |
| 30 |                |                |  | H               | H              |

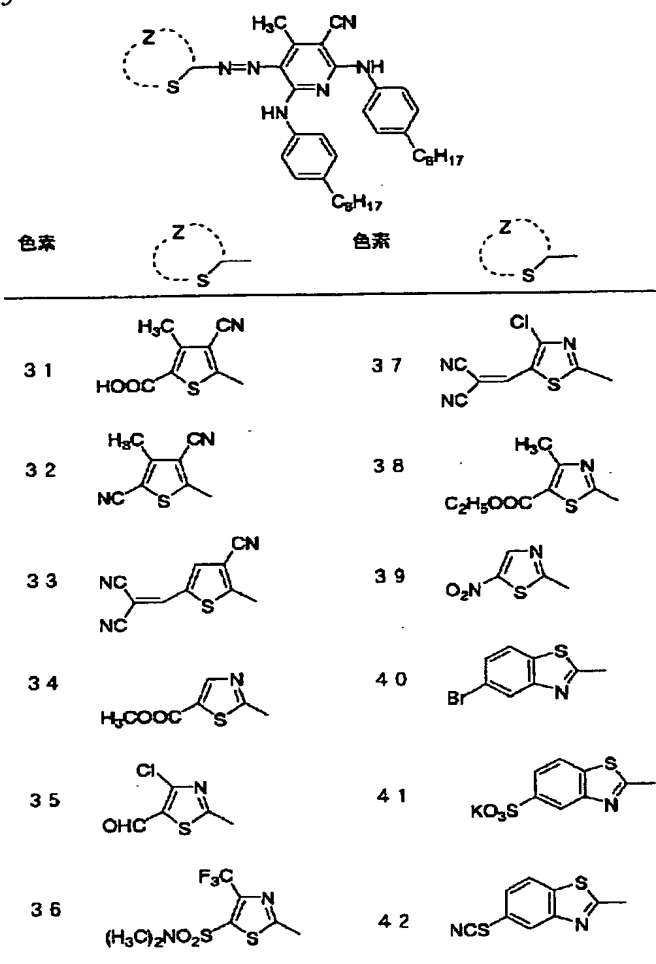
【0056】

【表6】

(11)

19

20



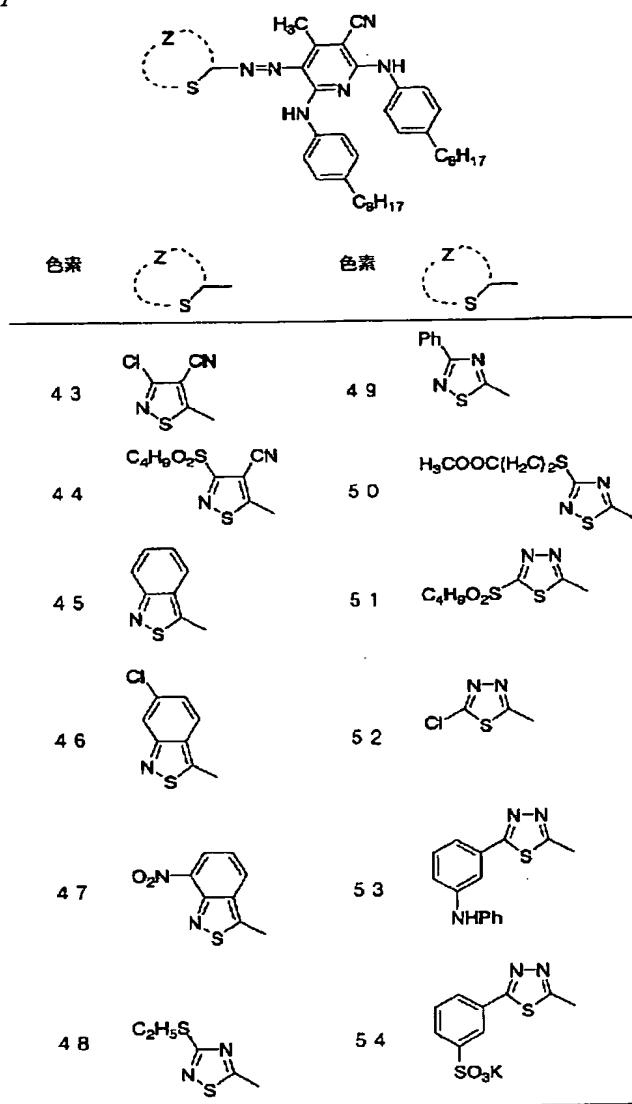
【0057】

【表7】

(12)

21

22



【0058】本発明の化合物の用途としては、色素成分としての着色組成物、とりわけ画像、特にカラー画像を形成するための画像形成材料が挙げられる。具体的には、インクジェット方式記録材料を始めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等があり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、米国特許4,808,501号、特開平6-35182号などに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子で用いられるカラーフィルター、各種繊維の染色の為の染色液にも適用できる。

【0059】本発明の化合物は、その用途に適した溶解性、分散性、熱移動性など必要な物性に応じて、置換基を調整して使用する。また、本発明の化合物の使用形態は、溶解、乳化分散、更には固体分散でも使用できる。

【0060】[インクジェット記録用インク]インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に本発明の化合物を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰ま

(13)

23

りを防止する目的で好適に使用される。

【0061】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジェチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジェチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジェチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0062】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30質量%含有すれば通常十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0063】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も

24

用いることができる。

【0064】前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0065】前記防霉剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0066】前記pH調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0067】前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット用インクの表面張力は20～60mN/mが好ましい。さらに25～45mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホホク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Ch

(14)

25

emicals社)も好ましく用いられる。また、N、N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157、636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0068】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0069】本発明のマゼンタ化合物を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように化合物と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の化合物を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明の化合物を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記アゾ化合物を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。

【0070】分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式(高圧ホモジナイザー;具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等)を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0071】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタンジオー

26

ル、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0072】本発明のインクジェット記録用インク100質量部中、本発明のアゾ染料を0.2~10質量部含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記アゾ染料とともに、他の着色剤を併用してもよい。2種類以上の着色剤を併用する場合は、全着色剤の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0073】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。また、マゼンタ色調インクは、本発明のマゼンタ化合物以外にも他のマゼンタ染料を併用してもよい。

【0074】適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分(以降カブラー成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカブラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料;例えばベンジリデン染料やモノメチン

50 オキシノール染料等のようなメチン染料;例えばナフト

(15)

27

キノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0075】併用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキシノール染料などのようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。また、本発明の色素を2種以上併用してもよい。

【0076】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0077】【インクジェット記録方法】本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フ

28

イルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0078】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090、同2000-315231、同2000-354380、同2000-343944、同2000-268952、同2000-299465、同2000-297365に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0079】本発明のインクを用いてインクジェットプリント用の記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250 $\mu$ m、坪量は10~250g/m<sup>2</sup>が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0080】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好まし



(16)

29

く、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0081】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキシド、ポリアルキレンオキシド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0082】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0083】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3

30

～10質量%であることが好ましい。

【0084】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0085】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0086】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0087】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0088】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテッ

(17)

31

クスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止できる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止できる。

【0089】本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

#### 【0090】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらにより限定されるものでない。

#### 実施例1

(例示化合物5の合成) 5-アミノ-2-エチルチオール1, 3, 4-チアアジアゾール0.1g (0.6mmol)、酢酸0.4ml、プロピオン酸0.6mlを内温0℃以下で攪拌し、45%ニトロシル硫酸0.19g (0.66mmol)を添加した。そのまま30分間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。別のフラスコへ2, 6-ビス-(4'-オクチルアニリノ)-3-シアノ-4-メチルピリジン0.26g (0.5mmol)に酢酸ナトリウム0.8g、DMF4.5ml、酢酸エチル2mlを加えて攪拌し、内温0℃以下に冷却した。この溶液に、別途調製しておいた上記ジアゾニウム塩を加えた。ジアゾニウム塩添加後、さらにその反応液をそのまま1時間反応させた後、飽和食塩水30mlを加え、析出した例示化合物5を吸引ろ過し、単離した。さらにこの粗結晶をアセトニトリル溶媒で再結晶した。収量0.2g、収率57%、 $\lambda_{\max}=517\text{nm}$  (DMF)、 $\epsilon=41300$ 。m/Z (FABMS; posi)=697。

#### 【0091】実施例2

(例示化合物8の合成) 5-アミノ-4-シアノ-3-メチル-イソチアゾール0.084g (0.6mmol)、酢酸0.4ml、プロピオン酸0.6mlを内温0℃以下で攪拌し、45%ニトロシル硫酸0.19g

32

(0.66mmol)を添加した。そのまま30分間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。別のフラスコに2, 6-ビス-(4-オクチルアニリノ)-3-カルバモイル-4-メチルピリジン0.27g (0.5mmol)に酢酸ナトリウム0.8g、DMF4.5ml、酢酸エチル2mlを加えて攪拌し、内温0℃以下に冷却した。この溶液に、別途調製しておいた上記ジアゾニウム塩を加えた。ジアゾニウム塩添加後、さらにその反応液をそのまま1時間反応させた後、飽和食塩水30mlを加え、析出した例示化合物8を吸引ろ過し、単離した。さらにこの粗結晶をメタノール溶媒で再結晶した。収量0.19g、収率55%、 $\lambda_{\max}=563\text{nm}$  (DMF)、 $\epsilon=47700$ 。m/Z (FABMS; posi)=693。

#### 【0092】実施例3

(例示化合物13の合成) 2-アミノ-5-カルボエトキシ-3-シアノ-4-メチルチオフェン0.44g (2.1mmol)、酢酸2.8ml、プロピオン酸4.2mlを内温0℃以下で攪拌し、45%ニトロシル硫酸0.64g (2.3mmol)を添加した。そのまま30分間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。別のフラスコに2, 6-ビス-(4-オクチルアニリノ)-4-メチルピリジン1g (2mmol)にN,N-ジメチルアセトアミド4ml、ピコリン2mlを加えて攪拌し、内温0℃以下に冷却した。この溶液に、別途調製しておいた上記ジアゾニウム塩を加えた。ジアゾニウム塩添加後、さらにその反応液をそのまま1時間反応させた後、飽和食塩水を加え、析出した例示化合物13を吸引ろ過し、単離した。さらにこの粗結晶をアセトニトリル溶媒で再結晶した。収量1.4g、収率97%、 $\lambda_{\max}=592\text{nm}$  (DMF)、 $\epsilon=40000$ 。m/Z (FABMS; posi)=722。

#### 【0093】実施例4

(例示化合物14の合成) 5-アミノ-4-シアノ-3-メチル-イソチアゾール0.25g (1.8mmol)、酢酸1.2ml、プロピオン酸1.8mlを内温0℃以下で攪拌し、45%ニトロシル硫酸0.6g (1.98mmol)を添加した。そのまま30分間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。別のフラスコに2, 6-ビス-(2', 4', 6'-トリメチルアニリノ)-3-シアノ-4-メチルピリジン0.54g (1.5mmol)に酢酸ナトリウム2.4g、DMF13.5ml、酢酸エチル6mlを加えて攪拌し、内温0℃以下に冷却した。この溶液に、別途調製しておいた上記ジアゾニウム塩を加えた。ジアゾニウム塩添加後、さらにその反応液をそのまま2時間反応させた後、飽和食塩水30mlを加え、析出した例示化合物14を吸引ろ過し、単離した。さらにこの粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン-酢酸エチル)で精製した。収量0.05g、収率55%、 $\lambda_{\max}=529\text{nm}$  (DM

(18)

33

F)。m/Z (FABMS; nega) = 509。

【0094】実施例5

(インクジェット用インク) 下記の成分を30~40℃\*

ーインク液Aの組成ー

例示化合物2

ジエチレングリコール

テトラエチレングリコールモノブチルエーテル

グリセリン

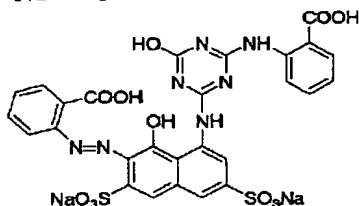
ジエタノールアミン

水

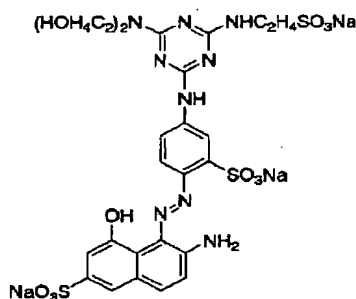
【0095】前記アゾ化合物を、下記表8に示すように化合物を変更した以外は、インク液Aと同様にして、インク液B~Dを調製した。比較例として、比較化合物1~4 (比較化合物4はEP1066341号公開明細書記載の化合物) を用いて上記と同様にインク液E~Hを調製した。

【0096】

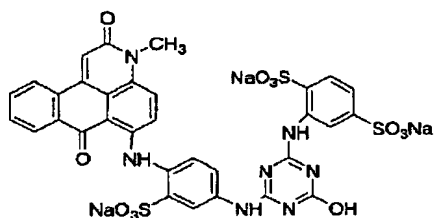
【化10】



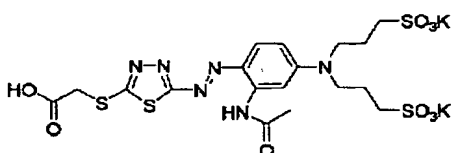
比較化合物1



比較化合物2



比較化合物3



比較化合物4

34

\*で加熱しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8 μm、直径47mmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液Aを調製した。

5質量部

9質量部

9質量部

7質量部

1質量部

70質量部

【0097】(画像記録及び評価) インク液A~Hを用いて、インクジェットプリンター (PM-700C、セイコーエプソン (株) 製) で、フォト光沢紙 (富士写真フイルム (株) 製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード) に画像を記録した。得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。○は色相が最良; △は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。光堅牢性については、記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター (アトラスC. 165) を用いて、画像にキセノン光 (8万5千ルクス) を7日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率 ( $\{(Ci - Cf) / Ci\} \times 100\%$ ) を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定した。色素残存率は、反射濃度が1、1.5、及び2.0の3点で測定した。いずれの濃度においても色素残存率が80%以上の場合を○、2点が80%未満の場合を△、すべての濃度で80%未満の場合を×として示した。耐オゾンガス性については、記録した直後の画像を、オゾンガス濃度が0.5 ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター (モデル: OZG-EM-01) を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合を○、1又は2点が70%未満を△、全ての濃度で70%未満の場合を×として、三段階で評価した。上記の各評価項目を表8に示す。

【0098】

【表8】

(19)

35

36

| インク液 | 化合物     | 色相  | 光堅牢性 | 耐オゾン<br>ガス性 |     |
|------|---------|-----|------|-------------|-----|
| A    | 例示化合物2  | ○   | ○    | ○           | 本発明 |
| B    | 例示化合物3  | ○   | ○    | ○           | 本発明 |
| C    | 例示化合物10 | ○   | ○    | ○           | 本発明 |
| D    | 例示化合物18 | ○   | ○    | ○           | 本発明 |
| E    | 比較化合物1  | △～○ | ×    | ×           | 比較例 |
| F    | 比較化合物2  | ×   | △    | ×           | 比較例 |
| G    | 比較化合物3  | △   | △    | △           | 比較例 |
| H    | 比較化合物4  | △～○ | △    | ×           | 比較例 |

【0099】表8に示すように、インク液A～Dから得られたマゼンタ画像は、インク液E～Hから得られたマゼンタ画像よりも色相、光堅牢性、耐オゾンガス性に対して優れている。

【0100】更に、インク液A～Dを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）により、スーパーファイン専用光沢紙（MJ A4 S3P、セイコーエプソン（株）製）に画像を記録した。得られた画像の色相と光堅牢性を評価したところ、いずれも表8と同様の結果が得られた。

#### 【0101】実施例6

（乳化分散インク）

##### 試料101の作製

アゾ化合物（具体的化合物例5；油溶性染料）5.63g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04gを、高沸点有機溶媒（s-2）4.22g、高沸点有機溶媒（s-11）5.63g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465（Air Products & Chemicals社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

#### 【0102】試料102～105の作製

試料101のアゾ化合物（例示化合物5）を下記表9のアゾ化合物に変更した以外は、試料101と同様に試料102～105を作製した。

【0103】（画像記録及び評価）インク試料101～105及び比較試料について下記評価を行った。表9において、「色相」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0104】＜色相＞記録した画像の390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L\*a\*b\*色空間系に基づいて、a\*、b\*を算出した。マゼンタとして好ましい色相を下記のように定義した。

【0105】好ましいa\*：76以上、  
好ましいb\*：-30以上0以下  
A：a\*、b\*ともに好ましい領域  
B：a\*、b\*の一方のみ好ましい領域  
C：a\*、b\*のいずれも好ましい領域外

【0106】＜紙依存性＞前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色相を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【0107】＜耐水性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0108】＜耐光性＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC、I65）を用いて、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

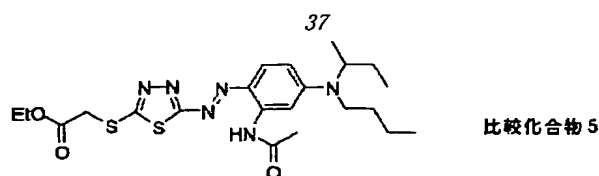
【0109】＜耐オゾンガス性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、実施例5の水性インクにおいて行った同様の測定及び評価をした。

【0110】

【化11】

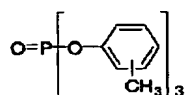
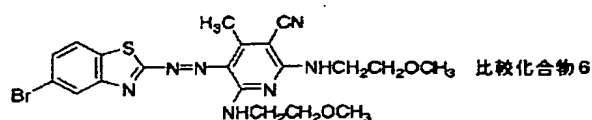
(20)

38

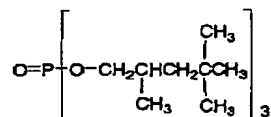


【0111】

【表9】



S-2



S-11

| 試料  | 化合物     | 色相 | 紙依存性 | 耐水性 | 耐光性 | 耐オゾンガス性 |
|-----|---------|----|------|-----|-----|---------|
| 101 | 例示化合物5  | A  | A    | A   | A   | A       |
| 102 | 例示化合物6  | A  | A    | A   | A   | A       |
| 103 | 例示化合物8  | A  | A    | A   | A   | A       |
| 104 | 例示化合物13 | A  | A    | A   | A   | A       |
| 105 | 例示化合物17 | A  | A    | A   | A   | A       |
| 106 | 比較化合物5  | B  | B    | B   | B   | C       |
| 107 | 比較化合物6  | C  | B    | B   | B   | C       |

【0112】表9から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色相に優れ、紙依存性が小さく、耐水性、耐光性、耐オゾンガス性に優れている。

#### 【0113】実施例7

実施例6で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例5と同様な評価を行ったところ、実施例5と同様な結果が得られた。

#### 【0114】

【発明の効果】本発明の新規なアゾ化合物は、三原色の色素として色相、色再現性に優れた吸収特性を有する。また本発明の化合物を含有する画像形成材料は光、熱、湿度および環境中の酸化性ガスに対して十分な堅牢性を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02  
 2H086 BA55  
 4J039 BC40 BC51 BC55 BC74 BC75  
 BC76 BC77 BC79 BE02 CA06  
 EA15 EA35 EA37 EA38 EA40  
 GA24